

Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

Von Dr. G. L. Ciamician.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Vor ungefähr einem Jahre hat Herr Dr. Weidel in Gemeinschaft mit mir¹ nachgewiesen, dass im nicht basischen Antheil des animalischen Theers sehr erhebliche Mengen von Pyrrol enthalten sind, und dabei auch zwei bisher unbekannte Homologe desselben, das Homo- und Dimethylpyrrol dargestellt.

Herr Dr. Weidel hat das reiche Material mir zum weiteren Studium überlassen, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm bei dieser Gelegenheit meinen Dank auszudrücken.

Da die ausführliche Untersuchung dieser zum grössten Theile ganz neuen Substanzen noch einige Zeit beanspruchen wird, so sollen hier einige Reactionen kurz besprochen werden, um mir dadurch die Priorität zur weiteren Ausarbeitung derselben zu wahren.

Zunächst waren meine Versuche darauf gerichtet das Homopyrrol durch Oxydation in eine Carbopyrrolsäure zu verwandeln, weil ja dadurch der strenge Beweis geliefert wird, dass das Homopyrrol eine an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe enthält. Indess führten alle Oxydationsversuche nicht zu dem gewünschten Resultate. Es entstehen neben Kohlensäure, Wasser, Essigsäure und Ammoniak sehr geringe Mengen einer nicht flüchtigen, stickstoffhaltigen Säure, welche keine Carbopyrrolsäure ist und daher jedenfalls einem secundären Prozesse ihre Entstehung verdankt.

¹ „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.“ „II. Die nicht basischen Bestandtheile.“ Akad. Berichte, II. Abth., 80. Band, Octoberheft 1879.

Als Oxydationsmittel wurden Kaliumpermanganat in alkalischer und essigsaurer Lösung und Chromsäure in essigsaurer Lösung angewendet. Ebenso erfolglos erwies sich die Oxydation des Methylhomopyrrols, welches analog der Darstellung des Methylpyrrols¹ aus Homopyrrolkalium und Jodmethyl bereitet wurde.

Ich gelangte auf diese Weise zur Erkenntniss, dass mit dem Pyrrol, Homopyrrol etc. als solchen, keine Resultate zu erzielen sind und wählte die Kaliumverbindungen dieser Körper als Ausgangspunkt für meine weiteren Versuche, welche dann auch wirklich von günstigem Erfolge gekrönt wurden.

Von dem Gedanken geleitet, dass sich vielleicht die Imidgruppe des Pyrrolkerns ähnlich den Hydroxylgruppen der Phenole verhalten könnte, versuchte ich durch Einführung von Kohlensäure nach der Kolbe'schen Methode direct vom Pyrrol zu einer Pyrrolecarbonsäure zu gelangen, und in der That wurde die Erwartung durch den Versuch gerechtfertigt.

Wenn man in einer tubulirten Retorte Pyrrolkalium im Kohlensäurestrom erhitzt, so destillirt die Hälfte des als Kaliumverbindung in Reaction tretenden Pyrrols über, und der Retorteninhalte verwandelt sich dabei in carbopyrrolsaures Kalium.²

Die Reaction geht am besten zwischen 200° und 220° vor sich, obwohl sie schon bei 180° beginnt und dauert bei 20 Grm. Pyrrolkalium drei bis vier Stunden. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu die Theoretische.

Das Ende der Reaction ist erreicht wenn keine Pyrroldämpfe mehr entweichen; man lässt im Kohlensäurestrom erkalten und löst den Retorteninhalte in Wasser auf, wobei sich immer kleine Mengen von Pyrrol ausscheiden. Die vom Pyrrol befreite wässrige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist braunroth gefärbt und riecht noch nach Pyrrol. Die Reinigung derselben ist in

¹ Siehe: Lubavin: Siehe Zeitschrift für Chemie [2] V, 399 und Ch. A. Bell: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XI, 1810.

² Die Verbindung $C_4H_3 \begin{cases} NK \\ COOK \end{cases}$ die nach Analogie zunächst entstehen müsste, habe ich vorläufig nicht isolirt.

Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Man verfährt am besten auf folgende Art: Die Rohkrystallisation wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Bleiacetat gefällt. (Die Säure gibt nämlich ein schwerlösliches Bleisalz.) Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält ein weniger gefärbtes Product, welches aber zur Analyse noch nicht tauglich ist. Man löst es wieder in Wasser, entfärbt nochmals mit Thierkohle und entzieht der farblosen wässerigen Lösung die Säure mittelst Äther. Die auf diese Weise gereinigte Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel einer Pyrrolcarbonsäure führen:

0.3012 Grm. Substanz gaben 0.5998 Grm. Kohlensäure und 0.1302 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C	54.31	54.05
H	4.80	4.50

Diese Säure ist aber mit der von Schwanert¹ aus dem pyroschleimsauren Ammon und von Weidel und mir² aus dem Pyrocoll dargestellten Carbopyrrolsäure nicht identisch.

Sie unterscheidet sich von dieser schon durch ihre grosse Unbeständigkeit. Die neue Säure zersetzt sich beim Liegen an der Luft, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und auch beim langsamen Abdunsten ihrer ätherischen Lösung, indem sie sich roth färbt und Kohlensäure abspaltet. Sie lässt sich selbst im Wasserstoff- und Kohlensäurestrom nur unter starker Zersetzung sublimiren, während Schwanert's Säure sehr leicht und fast unzersetzt sublimirbar ist. Beim Versuch die Säure durch Erhitzen im Vacuum zu sublimiren, zerfällt sie ganz glatt, ohne sich merklich zu färben, unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäure

¹ Ann, Chem. Pharm. 116, 274.

² „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleim bei der trockenen Destillation.“ Monatshefte für Chemie etc. I. Band, IV. Heft, pag. 286.

und Pyrrol. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt, wenn sie im zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird, unter partieller Zersetzung bei 161° bis 162° , während die gewöhnliche Carbopyrrolsäure in Blättchen krystallisirt und sich erst bei 191.5° unter Zersetzung verflüssigt.

Ich will diese neue Säure, welche also mit der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure isomer ist, und für welche letztere ich die Bezeichnung „ α Carbopyrrolsäure“ vorschlage, „ β Carbopyrrolsäure“ nennen.

Ich habe von der neuen Säure noch ein Barytsalz durch Neutralisiren ihrer wässerigen Lösung mit Barytwasser und abdampfen im Vacuum¹ dargestellt, welches in dicken, glänzenden Nadeln krystallisirt, während das Baryumsalz der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure kleine Blättchen bildet.

0.2154 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.1401 Grm. BaSO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ba}$
Ba	38.26	38.37

Ebenso wie das Pyrolkalium verhält sich auch das Homopyrolkalium gegen Kohlensäure, welches in ganz entsprechender Weise zu einer „Homocarbopyrrolsäure“ führt, von welcher ich vorläufig nur eine Analyse des Barytsalzes mittheilen will:

0.4219 Grm. Substanz gaben 0.2542 Grm. BaSO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2)_2\text{Ba}$
Ba	35.43	35.59

Es ist zu erwarten, dass auch das Dimethylpyrolkalium sich ähnlich verhalte.

¹ Beim Abdampfen der wässerigen Salzlösung am Wasserbad bildet sich durch Zersetzung immer etwas Baryumcarbonat.

Die Möglichkeit in die Kaliumverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen direct Kohlensäure einzuführen, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass auch andere Kaliumverbindungen von Imiden sich ähnlich verhalten würden. Ein in dieser Absicht mit der Kaliumverbindung des Carbazols ausgeführter Versuch führte auch wirklich zum gewünschten Resultat. Ich behalte mir vor, demnächst darüber, sowie auch über das Verhalten anderer ähnlich constituirter Kaliumverbindungen stickstoffhaltiger Substanzen gegen Kohlensäure, ausführlich zu berichten.

Das eben beschriebene den Phenolen ähnliche Verhalten des Pyrrols und seiner Homologen gegen Kalium und Kohlensäure veranlasste mich zu versuchen die Kaliumverbindungen der Homologen des Pyrrols durch schmelzendes Ätzkali in die entsprechenden Carbonsäuren überzuführen.

Trägt man Homopyrrolkalium in schmelzendes Ätzkali ein, so schwimmt anfänglich die verflüssigte Kaliumverbindung auf dem geschmolzenen Kalihydrat; nach kurzer Zeit stellt sich eine Wasserstoffentwicklung ein, welche bis zum vollständigen Verschwinden der öligen Schichte anhält, was bei 5 Grm. Homopyrrolkalium etwa eine halbe Stunde dauert. Man erhält aus der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten wässrigen Lösung der Schmelze durch Ausschütteln mit Äther einen krystallisirten Körper, welcher die Eigenschaften der Carbopyrrolsäuren besitzt.

Nach entsprechender Reinigung wurde ein Barytsalz dargestellt, welches die Formel eines carbopyrrolsaurem Baryums hatte:

0.3125 Grm. des Salzes gaben 0.2060 Grm. BaSO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ba}$
Ba	38.75	38.37

Die auf diese Art gewonnene Substanz scheint aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der beiden Carbopyrrolsäuren zu sein. Sie schmilzt nämlich bei 175° bis 180° und erscheint unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Nadeln und

Blättchen. Das im Thieröl vorkommende bei 146° siedende Homopyrrol ist daher wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen.

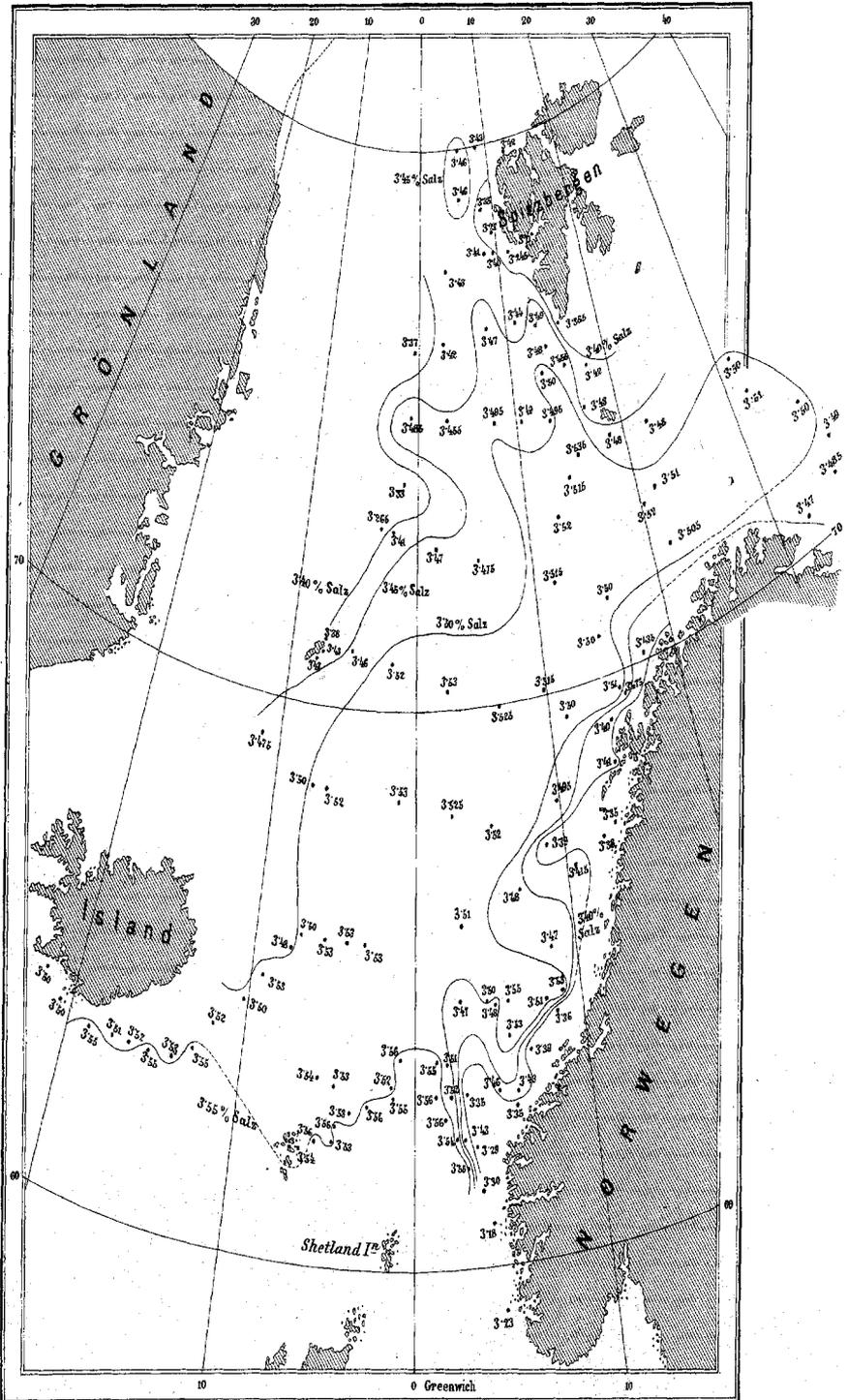
Ausser der eben besprochenen wurden vorläufig nur mit dem Pyrrolkalium noch folgende Reactionen mit Erfolg ausgeführt.

Trägt man Pyrrolkalium in Chloroform das mit der 100-fachen Menge absoluten Äther verdünnt wurde, ein, so erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden und es entsteht neben Chlorkalium ein neuer Körper von stark alkalischer Reaction. Die vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit, wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsauere Lösung mit Kalilauge destillirt. Man erhält so ein farbloses, nach Pyridin und Chinolin riechendes, in Wasser lösliches Öl, welches bei ungefähr 85° siedet. Es ist chlorhaltig und gibt mit Quecksilberchlorid einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einem in langen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirenden Salz, welches Platinchlorid reducirt.

Ebenso wie auf Chloroform reagirt das Pyrrolkalium auf gechlorte oder gebromte Essigsäure. Lässt man auf Monobromessigsäure-Äthyläther in ätherischer Lösung Pyrrolkalium einwirken, so entsteht neben Bromkalium ein saueres dickflüssiges Liquidum, welches ein zerfliessliches Natriumsalz und ein schwerlösliches Silbersalz gibt. Es verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid zu einer in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Doppelverbindung.

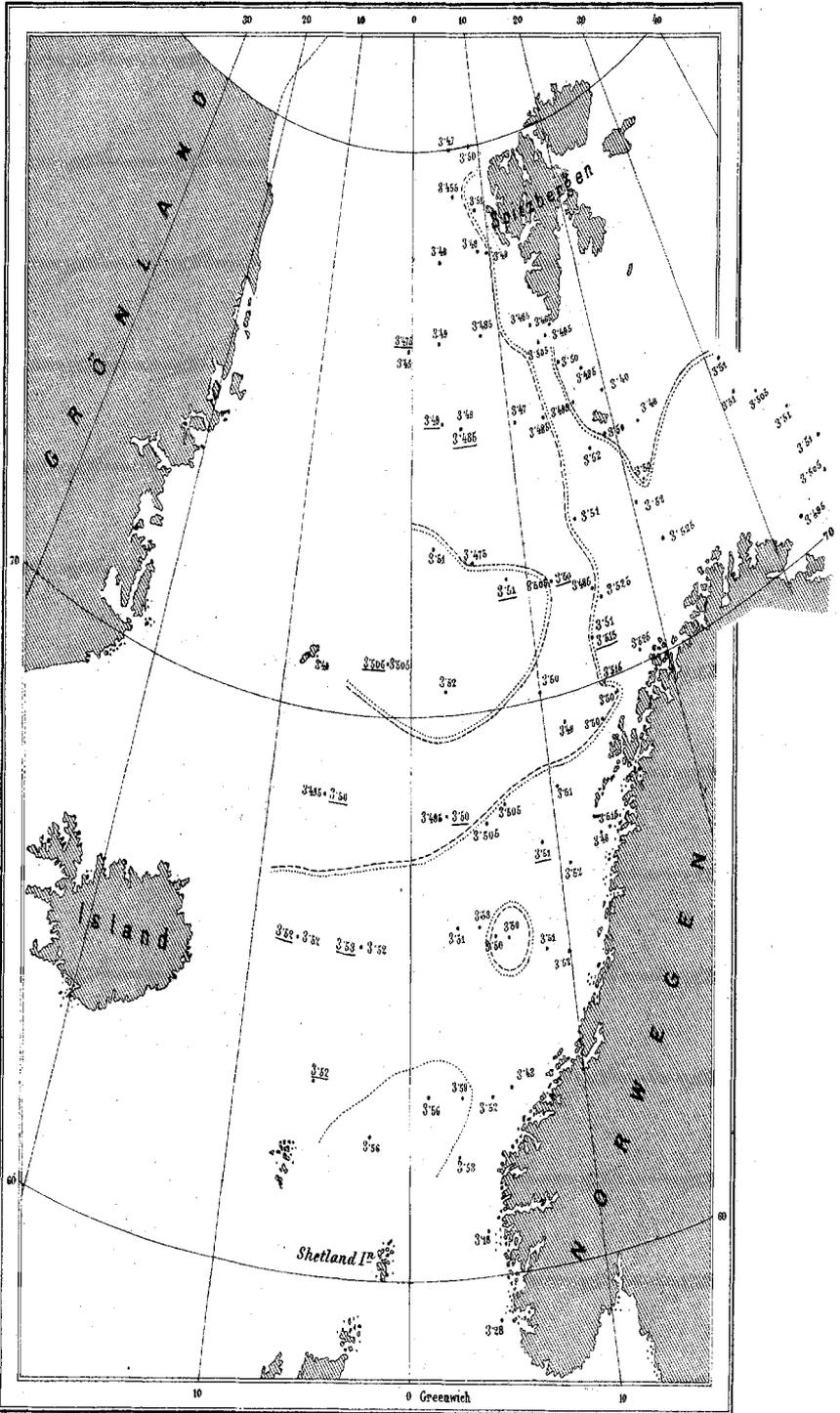
Brom wirkt in ätherischer Lösung auch sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein, ohne es in Pyrrolroth zu verwandeln und gibt neben Bromkalium einen in Äther löslichen, bromhaltigen, in Nadeln krystallisirenden Körper.

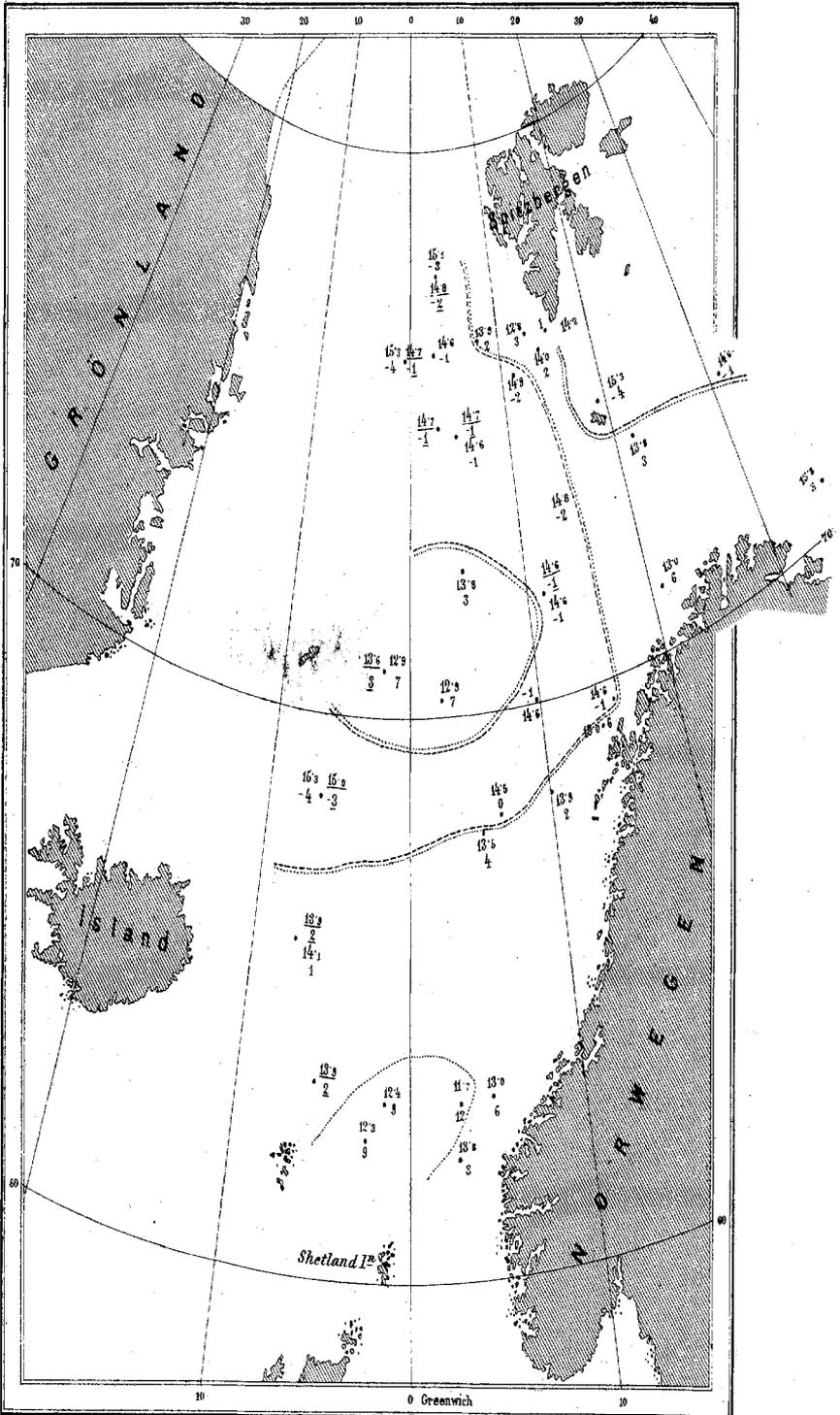
Wie schon erwähnt, hoffe ich in nicht allzu langer Zeit ausführlich über diese Reactionen und die dabei gebildeten Producte berichten zu können.



F. Schina lith.

Druck v. Wagner Wien.





F. Schirra lit.

Druckv. J. Wagner Wien.